第 30 卷　第 6 期　材　料　研　究　学　报　Vol. 30 No. 6
2016 年 6 月　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　June 2016

中温煤沥青喹啉不溶物的脱除及炭化制备针状焦*

唐闲逸[1]　魏晓慧[1]　许德平[1]　张海永[1]　贺　欣[1]　熊楚安[1,3]　唐瀚滢[2]

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院　北京　100083
2. 中国科学院化学研究所　北京　100190
3. 黑龙江科技大学　哈尔滨　150022

摘 要 以中温煤沥青为原料, 研究其在弹管反应器中的炭化以及"反溶剂法"脱出喹啉不溶物(QI)后的精制沥青的炭化效果。结果表明: 含有较高QI的非精制沥青不能制备出较好的针状焦, 但在500℃, 0.2 MPa, 10h的炭化条件下, 能够得到相对较优热膨胀系数(CTE)的炭化结果; 以煤油和洗油为混合溶剂, 反溶剂法能够有效地脱除喹啉不溶物, 在芳脂比0.4, 沉降温度100℃, 搅拌时间0.5 h, 沉降时间4 h, 溶剂比1.8、2的条件下, QI含量分别降到0.0914%和0.0695%, 将其在500℃、0.2 MPa、10 h的条件下炭化, 可制备出热膨胀系数(CTE)较低的针状焦。

关键词 材料合成与加工工艺, 中温煤沥青, 反溶剂法, 喹啉不溶物, 炭化, 针状焦

分类号 TQ522.65　　文章编号　1005-3093(2016)06-0448-09

Removal of QI from Medium-temperature Coal Tar Pitch and Preparation of Needle Coke through Carbonization

TANG Xianyi[1]　WEI Xiaohui[1]　XU Deping[1**]　ZHANG Haiyong[1]　HE Xin[1]
XIONG Chu'an[1,3]　TANG Hanying[2]

1. School of Chemistry& Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150022, China

*Supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China No. U1361124.

Manuscript received December 1, 2015; in revised form January 1, 2016.

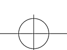
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62331048, E-mail: xdp1073@163.com

ABSTRACT The carbonization in a tube bomb of medium-temperature coal tar pitch and the purified coal tar pitch, of which quinoline insoluble (QI) had been removed by anti-solvent method, was comparatively studied. The results show that coal tar pitch with high QI contents could not be suitable for preparation of needle coke of high quality. However, the coke which was obtained through carbonization under 0.2 MPa at 500℃ for 10 h had a relatively lower coefficient of thermal expansion (CTE). The QI could be removed effectively by anti-solvent method when kerosene and wash oil were mixed as solvents. By a precipitation process at 100℃ and precipitation time for 4 h with the ratio of wash oil to kerosene was 0.4 and stirring for 0.5 h, the QI contents of the refined coal tar pitch could be reduced to 0.0914% and 0.0695% for the ratios of solvents to coal tar pitch as 1.8 and 2 respectively. The needle coke which were prepared by such refined coal tar pitch showed lower CTE after being carbonized at 500℃, by 0.2 MPa and for 10 h.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, medium-temperature coal tar pitch, anti-solvent method, QI, carbonization, needle coke

我国含有丰富的煤沥青资源, 利用煤沥青制备针状焦可以实现煤沥青的高值化, 同时满足高功率电极的需求。针状焦具有长纤维结构, 取向性好, 石墨化程度较高, 且还具有低热膨胀系数、高密度、高

* 国家自然科学基金联合项目基金U1361124资助项目。
2015年12月1日收到初稿; 2016年1月1日收到修改稿。
本文联系人: 许德平
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.685



导电率、低腐蚀和低晶胀等一系列优点, 是制造高功率及超高功率电极的骨料, 与普通电极相比, 可缩短冶炼时间1/3、减少能耗1/2, 提高生产能力约1.3倍[1]。针状焦的生产工艺包括原料预处理、延迟焦化和煅烧三个阶段[2]。而原料预处理过程中, 喹啉不溶物(QI)的脱除十分重要。

喹啉不溶物包括原生QI和次生QI, 关于QI的性质、组成及其对中间相形成的影响已有诸多报道[3~5]。原生QI一方面不利于中间相的转化, 含量过高会阻碍中间相小球体的融并, 在炭化过程中易生成镶嵌结构; 另一方面, 原生QI也存在一定的活性中心, 可以降低中间相转化的活化能, 促进中间相的成核[6~8], 故制备针状焦过程中, 要求原料QI含量降低到0.1%以下。

脱除原生QI的方法主要有溶剂法、真空蒸馏法、热溶过滤法、改质法、加氢法、离心脱除法及共炭化法等[9]。经过对原料调制, 可获得低QI含量的精制原料。Hirofumi Sunage等[10, 11]在专利中采用芳烃溶剂、脂肪烃溶剂与煤沥青混合, 图1为喹啉不溶物增大示意图, 通过调节芳脂比及溶剂比, 达到原料精制的目的; 孙振兴、孙艳锐等人[12, 13]也以不同的溶剂采用溶剂离心法, 有效脱除了煤焦油沥青的QI。

Brooks与Taylor[14]发现了中间相小球的生长、融并形成各向异性炭的过程, 并对其形成机理及微观结构进行了研究; Isao Mochida等[15]的"微域构筑"理论很好的解释了中间相液晶小球的形成并在体系中形成各纤维状、镶嵌型、广域型的各向异性结构。查庆芳、刘以红等人[16, 17]对石油系原料制备针状焦做了大量研究; 孙权等人[18]研究表明炭化过程中外加磁场对改善针状焦微结构具有显著的作用。我国煤系针状焦已产业化, 但其规模较小, 产品质量不稳定, 无法生产出优质的针状焦。

本文采用"反溶剂法", 利用芳烃溶剂与脂肪族溶剂作为溶剂, 考察了不同溶剂比、芳脂比、沉降温度、沉降时间等因素对精制沥青的QI含量和收率的影响。同时对非精制沥青和精制沥青进行了炭化、煅烧制备针状焦, 通过偏光显微镜对生焦的光学结构进行分析, 通过扫描电子显微镜(SEM)与X射线

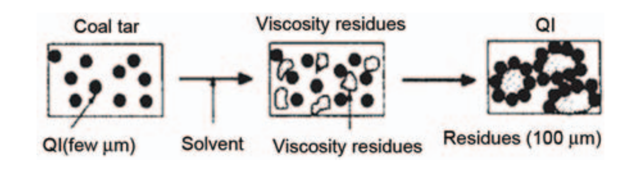


图1 喹啉不溶物增大示意图
Fig.1 sketch of increase of quinolone insoluble

衍射仪(XRD)进行相关分析, 并对其热膨胀系数(CTE)进行了测试, 以表征其性能。

1 实验方法

中温煤沥青来自某煤化工公司, 磨研后作为原料(CTP0)。实验试剂主要有正己烷、甲苯、喹啉等, 均为分析纯; 用到的其它辅助材料有: 牙托粉、牙托水、抛光液等。

1.1 炭化实验

炭化反应装置见图2, 由一个沙浴炉和一套弹管反应装置构成。在100℃下将沥青软化, 取8~10 g进行炭化。得到的生焦沿轴向切为两块。一块用于偏光显微镜下的结构观察; 一块在管式炉中, N_2氛围下, 5℃/min升温到1000℃恒温煅烧2 h。然后在真空条件下, 石英作为推杆, 测试室温~500℃下轴向的CTE(每个样品测试三次, 误差小于15%)。

1.2 喹啉不溶物的脱除

将80 g沥青原料与煤油与洗油(性质见表1)的混合溶剂在相应的沉降温度下预热后混合、搅拌、重力沉降后, 分离出上层溶液, 在-0.096 MPa, 170℃下蒸馏1 h, 得到精制沥青。

1.3 分析方法

原料沥青及精制沥青QI含量按国标GB/T2293-1997测定。族组分分析采用溶剂抽提法依次用正己烷、甲苯进行梯度抽提, 得到正己烷可溶物(HS)、正己烷不溶甲苯可溶物(HI-TS)、甲苯不溶喹啉可溶物(TI-QS)、QI 4个组分。核磁共振

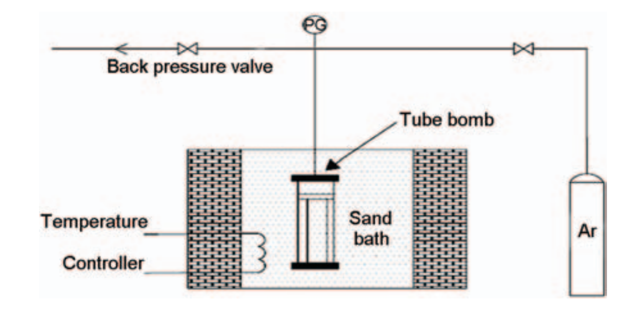
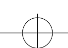


图2 炭化反应装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus of carbonization

表1 煤油与洗油性质
Table 1 The properties of kerosene and wash oil

Solvent	$d_{15.6}^{15.6}$ [1]	Initial boiling point /℃	T_V/℃	Final boiling point/℃	BMCI[2]
Kerosene	0.794	103	191.2	281	24
Wash oil	1.001	212	259.6	330	109

1. $d_{15.6}^{15.6}$: Relative density. 2. BMCI: Bureau of Mines Correlation Index.



测试采用BRUKER AVANCE III600核磁共振波谱仪, 测定条件: 四甲基硅烷(TMS)作内标, $CDCl_3$为溶剂, 共振频率600 MHz, BBI宽带探头, 5 mm样品管。

偏光显微结构利用贵阳新天光电科技有限公司的XP3D偏光显微镜。热膨胀系数采用ZRPY-1000热膨胀系数测定仪进行测定。形貌分析表征采用JEOL公司S-6700F场发射扫描电子显微镜(SEM)观察, 样品断面用GIKOIB-3离子喷涂机喷Pt处理后进行观察, 操作电压10 kv。真密度利用3H-2000 TD1型全自动真密度分析仪在20℃、0.79538bar的He气环境下利用气体膨胀置换法测定。

XRD采用Ultima IV型衍射仪, Cu靶, 电压为40 kv, 电流为40 mA, 步长为0.02°, 波长(λ)为0.15406 nm, 扫描速率为20°/min, 扫描范围为5°−90°(2θ)。由Bragg公式(1)和Scherrer公式(2)分别计算得到微晶层间距d及晶粒度D(平均微晶尺寸L_a和平均微晶堆砌高度L_c)。

$$d_{002}=\frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}} \tag{1}$$

$$D_{hkl}=\frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \tag{2}$$

其中β为半峰宽, λ为波长, K为校正因子(K_{002}=0.89, K_{100}=1)。

2 结果与讨论

2.1 非精制煤沥青的炭化

非精制原料CTP0性质见表2。可以看出, 原料中的S含量低于0.5%, N含量高于0.5%, N含量相对偏高, 硫、氮杂原子的存在使得针状焦在石墨化时容易发生"气胀"[20], 相邻分子间的相互作用会扰乱片层的平行堆砌, 导致生成各向同性或镶嵌结构[21]。^{1}H-NMR的结果显示, α位的氢原子远远超过β和γ位氢原子的总和, 表明原料沥青具有较高的芳香度, 芳核缩合度很高, 芳香环取代度较低, 脂肪侧链多以α-甲基、α-亚甲基、α-次甲基短侧链为主。所以, 原料沥青是短脂肪侧链的芳香性较高的稠环物质。

图3给出了CTP0在不同温度、压力和足够长的炭化时间下炭化得到的各向异性结构偏光显微结构。由于原料未经处理, QI含量较高, 中间相小球不能很好地融并长大, 炭化产物形成大量镶嵌结构。但在图3b与j图中, 镶嵌结构尺寸较大, 已有流域性结构的发展趋势。由于CTP0中HS含量过低, HI-TS过高, 黏度较大, 在炭化过程中, 气体从原料中溢出, 较高的HI-TS固化速度使得气流拉焦的作用并不明显, 且黏度过大导致气体带出的原料无法回流, 从而形成较多较大无规则气孔。

表3是生焦煅烧后针状焦CTE值, 所有炭化条件下, 均无法制备出CTE较小的优质针状焦。但在460℃、0.4 MPa、16 h与500℃、0.2 MPa、10 h条件下, CTE值相对较小。由于HS较低, 体系黏度过大, 较高的压力阻止了气体有序溢出, 明显减弱了气流拉焦作用。

在相同温度下, 低压条件下制备的针状焦CTE相对较优。在相同压力下, 较高的炭化温度制备针状焦的光学结构相对较优, 随着温度的升高, 更多稠环

表2 煤沥青性质

Table 2 The properties of coal tar pitch

Sample	CTP0	CTP1	CTP2	CTP3	CTP4	Sample	CTP0	CTP1	CTP2	CTP3	CTP4
C,%	92.14	93.64	92.06	92.87	92.66	H_{ar},%	79.60	80.48	77.64	75.31	74.55
H,%	4.75	4.90	5.80	5.05	5.04	H_α,%	17.16	18.76	20.05	21.12	21.88
O[3],%	1.67	0	0.25	0.81	1.01	H_β,%	3.11	0.46	1.74	3.26	3.52
N,%	1.20	1.15	1.37	0.96	0.96	H_γ,%	0.13	0.30	0.57	0.31	0.05
S,%	0.24	0.31	0.52	0.31	0.33	f_a[5]	0.9477	0.9488	0.9256	0.9328	0.9307
C/H	1.62	1.59	1.32	1.53	1.53	σ[5]	0.08	0.089	0.097	0.105	0.109
Ash,%	0	0	0	0	0	HS,%	13.64	49.80	31.39	70.50	85.40
H_2O,%	0.50	0.59	0.17	0.35	0.39	HI-TS,%	72.06	46.24	66.57	28.27	14.46
SP[4]	77.8℃	23.8℃	22.4℃	-	-	TI-QS,%	12.79	3.87	1.97	1.19	0.10
-		-	-	-	-	QI,%	1.49	0.09	0.07	0.04	0.03

3. Difference. 4. Soft point. 5. f_a: Carbon aromaticity. σ: Degree of substitution of aromatic nucleus. according to Brown-Lander method[19].

图3 不同炭化条件生焦偏光显微照片

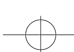
Fig.3 Polarized light micrographs of green coke lumps at different carbonization conditions (A, B, C: 460℃, 0.2, 0.4, 0.6 MPa, 16 h; D, E, F: 480℃, 0.2, 0.4, 0.6 MPa, 16 h; G, H, I: 500℃, 0.2, 0.4, 0.6 MPa, 10 h; J, K, L: 520℃, 0.2, 0.4, 0.6 MPa, 10 h)

表3 针状焦性质

Table 3 Properties of needle cokes

Sample	CTE (×10⁻⁶/℃)	RD[6] (g/cm³)	Yield[7] (W%)	Sample	CTE (×10⁻⁶/℃)	Sample	CTE (×10⁻⁶/℃)	Sample	CTE (×10⁻⁶/℃)
CTP1	0.56	1.95	52.1	A	2.60	E	2.59	I	2.92
CTP2	0.47	2.09	53.0	B	1.84	F	3.19	J	2.28
CTP3	-	-	49.3	C	2.83	G	1.85	K	2.19
CTP4	-	-	42.9	D	2.18	H	1.98	L	2.82

6. RD: True density. 7. CTP1 and CTP2 are the total yield of carbonization and calcination, CTP3 and CTP4 are the yield of carbonization.



物质的侧链断裂, 形成较多气体小分子溢出, 有效增强了气流拉焦作用, 但过高的温度会导致反应加快, 过快的固化, 使得气流拉焦的作用无明显的效果。

2.2 反溶剂法脱除QI

2.2.1 芳脂比对QI脱除效果　固定溶剂比为1∶1、搅拌时间0.5 h、沉降时间2 h、沉降温度100℃, 采用不同芳脂比的混合溶剂处理原料沥青, 其QI含量与精制沥青收率变化见图4。

可以看出, 当溶剂比一定时, QI含量与收率随着芳脂比的增大而增大。芳脂比增大, 芳烃溶剂增多, 溶剂的BMCI值增大, 溶剂对沥青的溶解能力提高, 收率必然增加。但芳烃溶剂增多的同时溶液的黏度也增大, 不利于QI颗粒在溶液中自由迁移, 使得QI不能很好附着在粘性颗粒上团聚, 在重力沉降阶段被分离, QI也随着芳脂比升高而升高。在芳脂比0.2时, 溶液的黏度较低, 溶剂的BMCI值较小, 精制沥青的QI含量降低到0.1%以下, 满足针状焦的原料对QI的要求, 但此时收率较低。

综合考虑QI含量及收率, 选择芳脂比0.4作为QI脱除的实验条件。

2.2.2 沉降温度对QI脱除效果　固定溶剂比为1∶1、芳脂比为0.4、搅拌时间0.5 h、沉降时间2 h, 在不同沉降温度下, QI含量与精制沥青收率的变化见图5。可以看出, 随着沉降温度的升高, 精制沥青的QI含量逐渐降低, 收率明显增加。溶液体系的温度与黏度的变化趋势有关, 在一定温度范围内, 随着温度的增加, 溶液的黏度随之降低, 而物质的溶解度随着温度的升高而增加, 故随着温度的升高, 溶液的黏度下降, QI在溶液中自由迁移能力增强, 物质的溶解量上升, 导致QI下降的同时, 收率升高。当沉降温度从100℃升高到110℃时, QI含量从0.2067%明显下降到0.1572%, 当温度继续升高, QI含量继续减少, 但减小的趋势趋于平缓。140℃时, QI含量下降到0.1042%, 仍然无法得到较好的精制沥青。考虑到所使用的煤油的初馏点为103℃, 温度过高会增加溶剂的损耗。此外, 温度高时对设备的要求也比较苛刻, 所以沉降温度选为100℃。

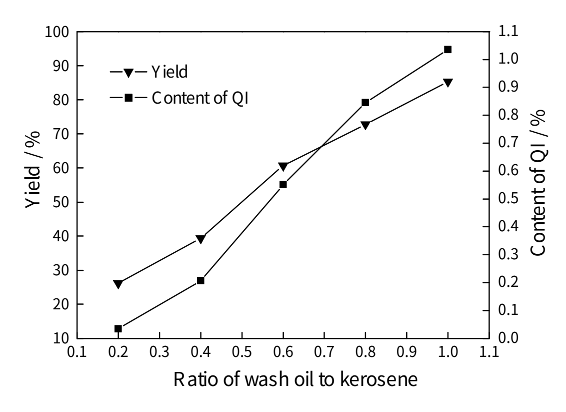


图4 QI含量与收率随芳脂比变化

Fig.4 The change of the content of QI and the yield with the ratio of wash oil to kerosene

2.2.3 沉降时间对QI脱除效果　图6是在溶剂比1∶1、芳脂比0.4、搅拌时间0.5 h、沉降温度100℃, 不同沉降时间下, QI含量与精制沥青收率的变化。

大小不同的QI颗粒沉降所需的时间各不相同, 随着沉降时间的增加, 上层溶液中颗粒较小的QI团聚, 沉降到底层残渣中被分离出。随着沉降时间的增加, 溶液中被溶解的物质同时团聚而被沉淀, 得到的沉降不溶物增加, 故QI含量与收率同时下降。从图中可以看到沉降时间为6h时, QI含量降到0.07%, 但是此时收率也下降到27%左右。

因此, 综合考虑这两方面的因素, 将QI脱除实验的沉降时间选为4 h。

2.2.4 溶剂比对QI脱除效果　图7为芳脂比0.4、搅拌时间0.5 h、沉降温度100℃、沉降时间4 h, QI含量与精制沥青收率随着溶剂比的变化。

随着溶剂比的增大, 体系黏度和密度降低, 有利于QI的脱除。溶剂比较小时, 体系的黏度较大,

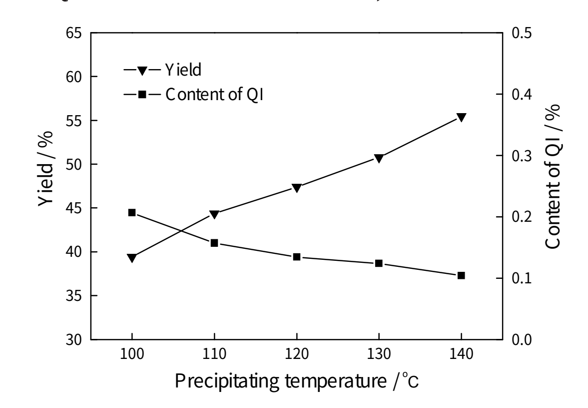


图5 QI含量与收率随沉降温度变化

Fig.5 The change of the content of QI and the yield with precipitating temperature

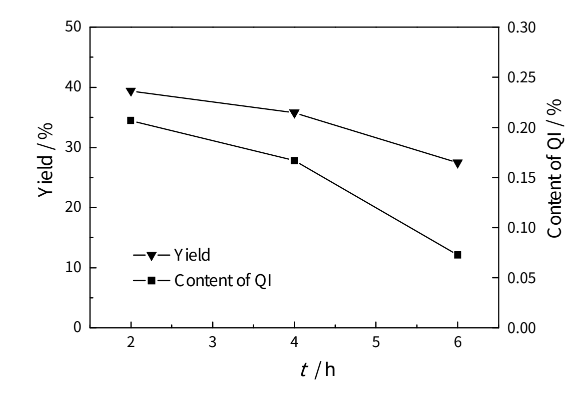
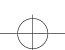


图6 QI含量与收率随沉降时间变化

Fig.6 The change of the content of QI and the yield with precipitating time



部分颗粒较小的QI在沉降过程中无法在溶液中自由迁移, 导致不能被完全沉降下来。随着溶剂比的增大, 体系黏度下降, QI能够更好地在溶液中迁移, 颗粒较小的QI也更容易团聚变大被沉降到残渣中, 很好地被脱除。有效地减小了溶液中QI的含量。当溶剂比为2、2.5、3时, 得到的精制沥青QI含量分别为0.0695%、0.036%、0.0314%, 都达到了制备优质针状焦对精制沥青QI含量的要求。当溶剂增多, 溶解度一定时, 在一定范围内, 溶解量能够增加, 精制沥青的收率随着溶剂比增大而增大且缓慢的趋于稳定。所以当溶剂比从2.5增大到3时, 收率增长趋势变得平缓。随着溶剂比的增大, QI含量继续下降。但当溶剂比为2.5时, 溶液能溶解的量趋于饱和, 而QI也基本被脱除, 所以QI含量与精制沥青的收率趋势均变得平缓。

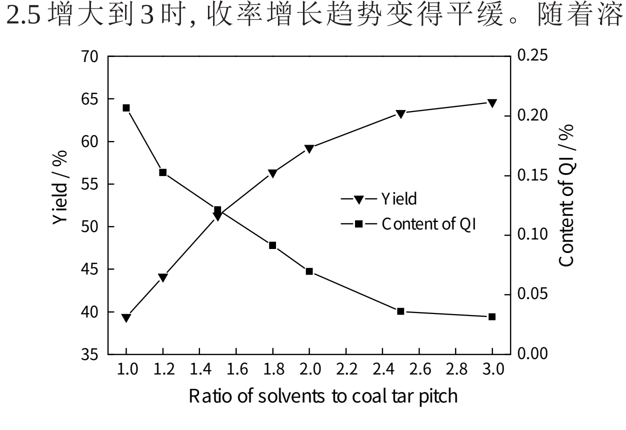


图7 QI含量与收率随溶剂比变化

Fig.7 The change of the content of QI and the yield with the ratio of solvents to coal tar pitch

综上所述, 不论是从精制沥青QI含量还是收率来看, 当溶剂比≥1.8时, 此时制得的精制沥青基本达到制备针状焦对原料的要求。

2.3 精制沥青炭化

将溶剂比为1.8、2.0、2.5、3.0制备得到的精制沥青(CTP1、CTP2、CTP3、CTP4)作为炭化原料, 其主要性质分析见表2。可以看出, 脱除掉QI以后的精制沥青N含量依然高于0.5%, ^{1}H-NMR的结果同样显示出显示四组精制沥青依然是短脂侧链的芳香性较高的稠环物质, 但HS、HI-TS、TI-QS、QI含量均发生了变化。

4组精制沥青在500℃、0.2 MPa、10 h条件下炭化, 炭化后生焦的偏光显微结构如图8所示, 将其切割煅烧后针状焦的性质见表3。CTP3与CTP4中精制沥青HS较高, 炭化后收率较低, 在弹管中形成的生焦成骨架形(图9), 煅烧后无法制备成测试CTE样品。

由图8可以看出, 4组精制沥青所炭化得到的生焦形成大片各向异性流域性结构与少量镶嵌结构, 明显优于同样条件下原料沥青炭化所得到的生焦

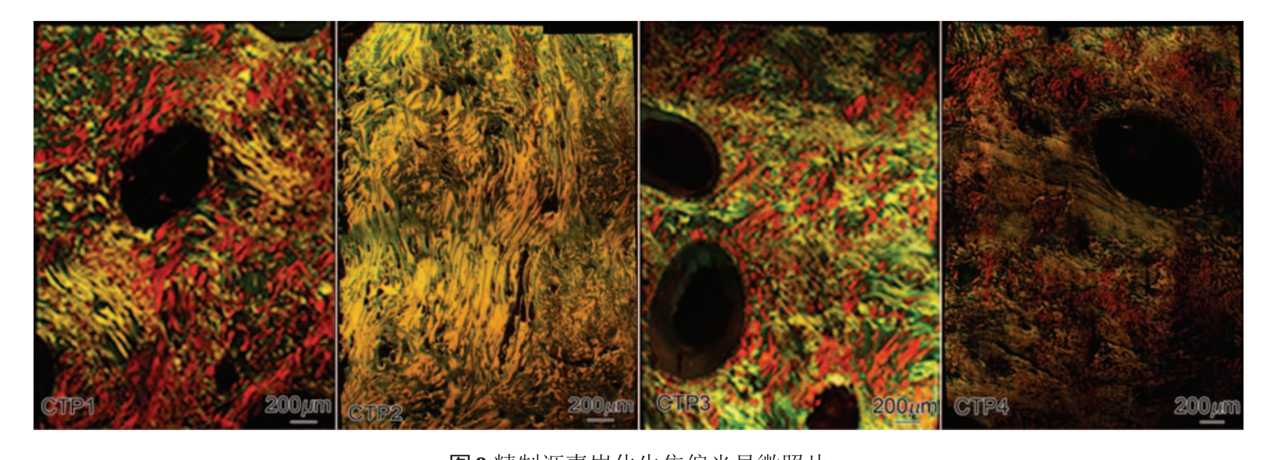


图8 精制沥青炭化生焦偏光显微照片

Fig.8 Polarized light micrographs of Green coke carbonization by purified coal tar pitch

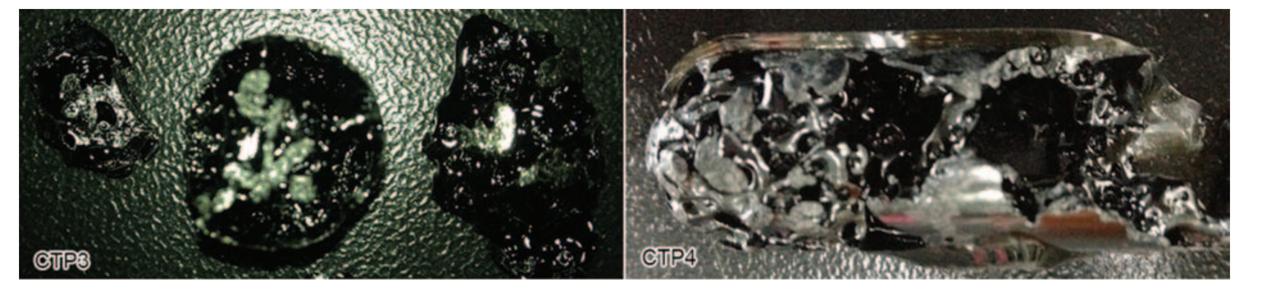


图9 CTP3与CTP4炭化生焦照片

Fig.9 Lump cokes’ photographs of CTP3 and CTP4\

H, 气孔明显减少且变小成圆形。精制以后的沥青HS升高, 很好的改变了沥青的黏度, 使得在炭化过程中, 气体可以缓慢有规律由下至上的溢出, 减缓了固化速度, 产生很好的气流拉焦作用, 形成结构较好的流域性各向异性组织。

根据日本的Isao Machida等[22]对各向异性结构的划分, 图3中G生焦的表面各向异性组织尺寸大多属于M和D与微量的SF; CTP1生焦的表面略低于50%各向异性结构属于SF、LF和FD, 有约50%的D与M结构存在, 其D类结构也明显大于CTP0中的颗粒; CTP2炭化制备的生焦的表面70%各向异性组织结构属于SF、LF和FD, 其余的基本为D, 有微量的M; CTP3与CTP4生焦的表面分别有38%与25%的各向异性结构属于SF、LF和FD, 其余大部分为M类的镶嵌组织。所以以此流域性结构分类, 生焦炭化流域性发展大小顺序为:

$$CTP2 > CTP1 > CTP3 > CTP4 > G$$

由此可见, 脱除掉QI的沥青, 在炭化过程中的各向异性结构发展得到很好的改善, 煅烧后的CTE值也明显降低, CTP1与CTP2煅烧后形成的针状焦的CTE值分别降低到0.56×10^{-6}/℃与0.7×10^{-6}/℃。

图10为生焦G、CTP1与CTP2煅烧后形成的针状焦的XRD谱, 各样品在26°左右均有明显的特征峰, 对应标准卡片, 各试样的晶体结构均为Graphite- 2H六方晶系。由于针状焦中存在的不同石墨化度的组分, 形成的多条衍射线叠加而导致不对称的线形, 峰形较宽化。将其特征峰放大(见图11), 详细结构参数见表4。从表中可以看出, CTP1与CTP2的层间距均小于G, 结晶度较好, 但G的平均微晶尺寸要大于CTP1与CTP2。

图12为CTP1与CTP2煅烧后制备的针状焦SEM像。可以看出, 煅烧焦是由大量方向性较一致排列的薄片形的流域结构组成, 其放大以后的结构类似针状结构。CTP1的流域性针状结构明显宽于CTP2。因此, 针状焦的类似针状的流动文理, 是在气流拉焦作用下形成的流域性结构方向一致的薄片堆叠而形成的。

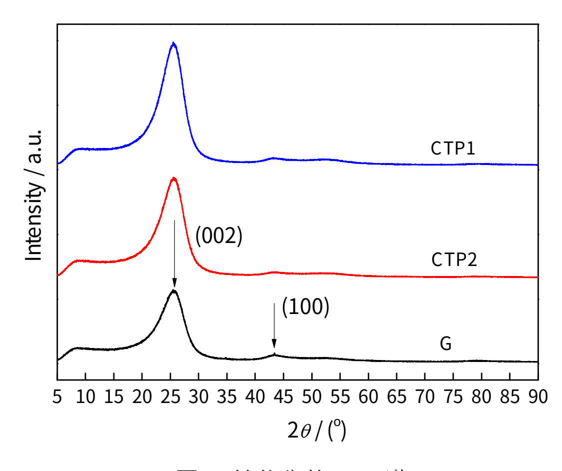


图10 针状焦的XRD谱

Fig.10 XRD pattern of needle coke

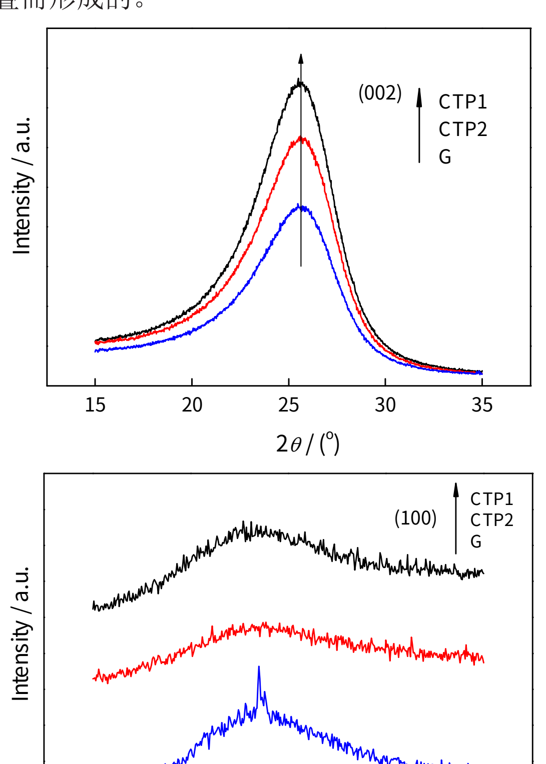


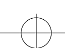
图11 针状焦的XRD特征峰

Fig.11 Characteristic peaks of XRD of needle coke

表4 针状焦XRD微观结构参数

Table 4 Microstructural parameters of XRD of needle cokes

Sample	$\beta_{002}\cdot E^{-2}$/rad	$2\theta_{002}$/(°)	$\beta_{100}\cdot E^{-2}$/rad	$2\theta_{100}$/(°)	d_{002}/nm	*D*/nm	
						L_a(100)	L_c(002)
CTP1	1.107	25.700	0.934	43.079	0.3463	0.177	0.127
CTP2	1.066	25.859	0.854	43.263	0.3442	0.194	0.132
G	1.074	25.480	0.423	43.383	0.3493	0.391	0.131



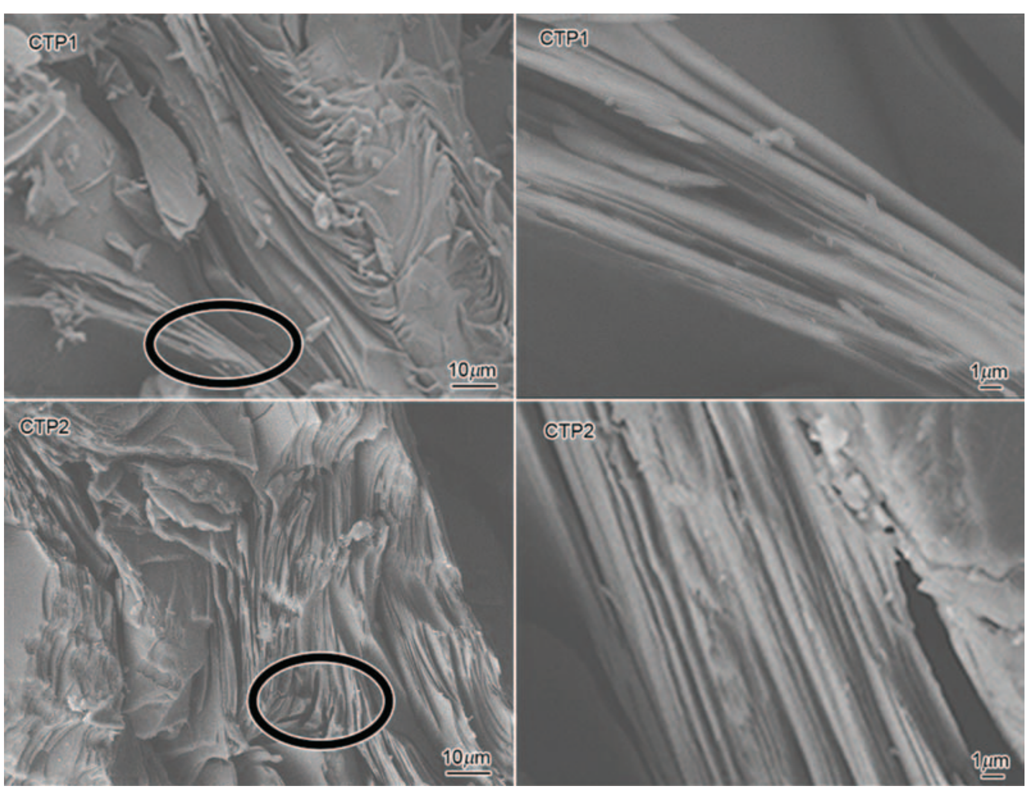


图 **12** 针状焦的SEM像
Fig.12 SEM images of needle coke

3 结　论

非精制中温煤焦油沥青中QI含量较高, 不宜直接作为制备针状焦原料。在不同炭化工艺条件下, 各向异性组织形成大量的镶嵌结构, 制备的针状焦CTE值较高。

"反溶剂法"能有效地脱除非精制中温煤沥青中的QI且得到较好的精制沥青收率, 炭化后得到大量流域性结构较好的生焦, 各向异性组织结构明显得到改善, 制备的针状焦CTE值达到优质针状焦的要求。

QI含量在炭化过程中对较好各向异性组织流域性结构的形成是非常重要的一个因素。同时, 沥青的HS、HI-TS、TI-QS组成的比例对沥青黏度以及气流拉焦作用的影响, 也对各向异性组织流域性的结构的形成有着重要的影响。

参 考 文 献

1 XIAO Ruihua, *Coal Tar Chemical Engineering* (Beijing, Metallurgical Industry Press, 2009) p.262
(肖瑞华, 煤焦油化工学(北京, 冶金工业出版社, 2009) p.262)

2 WU Su, WANG Lei, WANG Xiaobing, CAI Chuang, Effect of pretreatment methods of raw material on coking of needle coke from coal tar pitch by delayed coking, Carbon Techniques, **31**(003), 5 (2012)
(吴 甦, 王 磊, 王小冰, 菜 闯, 原料预处理方法对延迟焦化成焦的影响, 炭素技术, **31**(003), 5(2012))

3 A. Figueiras, M. Granda, E. Casal, J. Bermejo, J. Bonhomme, R. Menéndez, Influence of primary QI and on pitch pyrolysis with reference to unidirectional C/C composites, Carbon, **36**(7- 8), 883 (1998)

4 C. Panaitescu, G. Predeanu, Microstructure characteristics of toluene and quinoline insolubles from coal-tar pitch and their cokes, International Journal of Coal Geology, **71**(4), 448(2007)

5 Moriyama R, Hayashi J, Chiba T, Effects of quinoline-insoluble particles on the elemental processed of mesophase sphere formation, Carbon, **42**(12-13), 2443(2004)

6 H. Marsh, C. S. Latham, E. M. Gray, The structure and behavior of QI material in pitch, Carbon, **23**(5), 555(1985)

7 SHUI Henfu, FENG Yingtong, YUAN Xiaoming, Structural characteristics of quinolone Insoluble fraction and their Influence on mesophase transformation, Journal of Fuel Chemistry and Technology, **23**(1), 62(1995)
(水恒福, 冯映桐, 哀晓敏, 不同喹啉不溶物的特性及对中间相转化过程的影响, 燃料化学学报, **23**(1), 62(1995))

8 Isao Mochida, Takashi Ando, Keiko Maeda, Hiroshi Fujitsu, Kenjiro Takeshita, Catalytic Carbonization of aromatic hydrocarbons-Ⅸ: carbonization mechanism of heterocyclic sulfur compounds leading to the anisotropic coke, Carbon, **18**(2), 131(1980)

9 GUO Shaoqing, ZHANG Wei, WANG Guiyun, ZHAO Liangfu, Progress of pretreatment methods of raw material for needle coke from coal tar, Carbon Technique, **30**(3), 40(2011)
(郭少青, 张 伟, 王桂云, 赵亮富, 煤系针状焦原料预处理技术进展, 炭素技术, **30**(3), 40(2011))

10 H. S. Kitakyushu, W. M. Kawasaki, Process for preparing needle coke, United States Patent US 4116815(Sep.26, 1978)

11 W. M. Kawasaki, H. S. Kitakyushu, Y. O. Kitalyushus, Process for preparing a raw material for the manufacture of needle coke, United States Patent US 4127472(Nov.28, 1978)

12 SUN Zhenxing, XIONG Jieming, GE Minglan, CHI Yaoling, YI Yufeng, WANG Kuiguang, LI Tianxiang, Removal quinolone-insolubles from medium coal tar pitch, Carbon Technique, **28**(3), 10 (2009)
(孙振兴, 熊杰明, 葛明兰, 迟姚玲, 易玉峰, 王奎光, 李天祥, 中温沥青的喹啉不溶物脱除, 炭素技术, **28**(3), 10(2009))

13 SUN Yanrui, XIONG Jieming, FANG Yi, SUN Guojuan, Removal of quinoline-insolubles in soft coal tar pitch by mixed solvent method, Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology, **18** (3), 32(2010)
(孙艳悦, 熊杰明, 方　懿, 孙国娟, 混合溶剂法脱除软沥青的喹啉不溶物, 北京石油化工学院学报, **18**(3), 32(2010))

14 J. D. Books, G. H. Taylor, The formation of graphitizing carbons from the liquid phase, Carbon, **3**(2), 185(1965)

15 Yoon Seong-Ho, Korai Yozo, Mochia Isao, Axial nano-scale microstructures in graphitized fibers inherited from liquid crystal mesophase pitch, Carbon, **34**(1), 83(1996)

16 ZHA Qingfang, GUO Yansheng, WU Mingbo, WANG Hui, ZHANG Yuzhen, Composition changes in The co-caboniazation of FCC slurry and VR, New carbon materials, **17**(2), 4(2002)
(查庆芳, 郭燕生, 吴明铂, 王　辉, 张玉贞, 减压渣油与 FCC 油浆共炭化的化学组成变化, 新型炭材料, **17**(2), 4(2002))

17 LIU Yihong, LUO Yunhua, CHENG Jian, Needle coke from petroleum residue—a study of the thermal behavior of the middle fraction of the residue, New carbon materials, **18**(2), 128(2003)
(刘以红, 罗运华, 程　健, 石油渣油制备针状焦研究-中间馏分热反应研究, 新型炭材料, **18**(2), 128(2003))

18 SUN Quan, WANG Baocheng, ZHANG Huaiping, LI Xianglan, BAI Yingbin, The influence of a magnetic field during carbonization on the microstructure and electrical conductivity of needle cokes, New carbon materials, **26**(6), 429(2011)
(孙　权, 王保成, 张怀平, 李香兰, 白英彬, 炭化过程中的磁场作用对针状焦结构及导电性能的影响, 新型炭材料, **26**(6), 429 (2011))

19 GAO Lijuan, ZHAO Xuefei, LAI Shiquan, CHENG Junxia, LU Yiqiang, Compositions and structure characterizations of coal tar refined soft pitch, Spectroscopy and Spectral Analysis, **29**(8), 2152 (2009)
(高丽娟, 赵雪飞, 赖仕全, 程俊霞, 鲁毅强, 煤焦油精制软沥青组成及结构的表征, 光谱学与光谱析, **29**(8), 2152(2009))

20 Isao Mochida, You Qing Fei, Kinya Sakanishi, Yozo Korai, Hidehiko Usuba, Kunio Miura, Carbonization of coal tar pitch denitrogenated by metal sulfates, Carbon, **30**(2), 241(1992)

21 QIAN Shuan, The Basic theory on formation process of shape structure of needle coke, Petroleum processing and petrochemicals, **1** (1), 14(1980)
(钱树安, 针状焦形态结构形成过程基本原理, 石油炼制与化工, **1** (1), 14(1980))

22 Isao Mochida, You Qing Fei, Yozo Korai, Carbonization in the tube bomb leading to needle coke: III. Carbonization properties of several coal tar pitch, Carbon, **27**(3), 375(1989)

